

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/19789 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:  
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10326

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. September 2001 (07.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 44 786.4 11. September 2000 (11.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): EMITEC GESELLSCHAFT FÜR EMIS-  
SIONSTECHNOLOGIE MBH [DE/DE]; Hauptstrasse  
150, 53797 Lohmar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÜCK, Rolf  
[DE/DE]; Fröbelstrasse 12, 51429 Bergisch Gladbach

(DE). REIZIG, Meike [DE/DE]; Heisterer Str. 3a, 53579  
Erpel (DE). BERESFORD, Marcus [GB/GB]; South  
Bowood House, South Bowood, NR Bridport, Dorset DT6  
5JN (GB).

(74) Anwalt: NEUMANN, Ditmar; Kahlhöfer . Neumann .  
Heilein, Karlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).

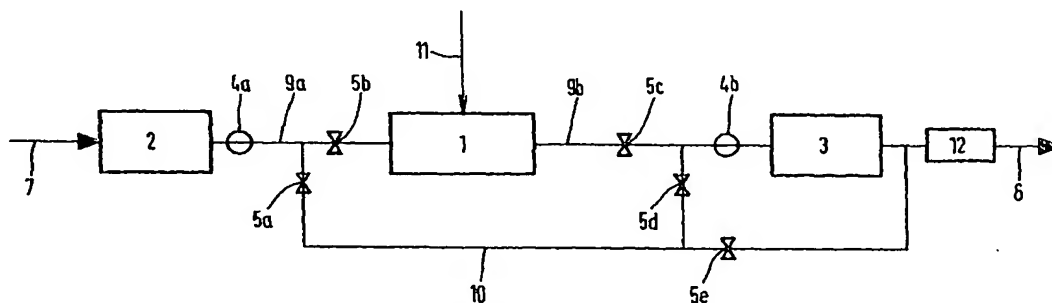
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FUEL CELL DEVICE AND METHOD FOR OPERATING A FUEL CELL DEVICE

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLENANLAGE UND VERFAHREN ZUM BETREIBEN EINER BRENNSTOFFZELLEN-  
ANLAGE



(57) Abstract: The invention relates to a method for operating a fuel cell device, especially for motor vehicles, in addition to a fuel cell device comprising a reformer (2) and at least one hydrogen reservoir (1) forming part of a system for receiving and discharging hydrogen. Said hydrogen reservoir (1) is characterised by fast absorption and desorption kinetics in such a way that hydrogen from exhaust gas, from a combustion engine for example, can also be concentrated and/or stored by simply passing the waste gas through the hydrogen reservoir (1).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage, insbesondere für Kraftfahrzeuge, sowie eine Brennstoffzellenanlage mit einem Reformer (2) und wenigstens einem Wasserstoffspeicher (1), welche Teil eines Systems zur Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff bilden. Der Wasserstoffspeicher (1) zeichnet sich durch eine rasche Absorptions- und Desorptionskinetik aus, so dass auch Wasserstoff aus dem Abgas beispielsweise einer Verbrennungskraftmaschine durch einfaches Durchleiten des Abgases durch den Wasserstoffspeicher (1) angereichert und/oder gespeichert werden kann.

WO 02/19789 A2



**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## **Brennstoffzellenanlage und Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage, insbesondere für Kraftfahrzeuge, sowie dazugehörige Brennstoffzellenanlage mit einem sog. Reformier und einem Speichersystem zur Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff.

10

Die Speicherung von Wasserstoff in flüssiger oder gasförmiger Form ist mit hohem Aufwand verbunden. So erfordert die Verflüssigung von 1 kg Wasserstoff etwa 10 kWh Strom. Demgegenüber haben die bislang bekannten Systeme zur Wasserstoffspeicherung in Form eines Hydrids den Vorteil einer erhöhten Wasserstoffdichte im Vergleich zu flüssigem und gasförmigem Wasserstoff (Dichte des Wasserstoffs als Hydrid: 103g/l; als Flüssigkeit: 71g/l und als Gas: 31g/l). Als Hydridspeicher eignet sich beispielsweise Magnesium.

Aus der US 6,030,724 bekannt ist zudem die sog. „Ovonic Wasserstoff Technologie“ mit einer Ovonic-Legierung zur Bildung des Hydrids. Dabei ist es möglich, einen mit dieser Legierung beschichteten Speicher, z.B. einen aus der WO91/01807 oder der WO91/01178 bekannten metallischen, keramischen oder oxidischen Wabenkörper, in kurzer Zeit mit Hydrid zu füllen. Die gute Absorptions- und Desorptionskinetik beispielsweise des Systems der Ovonic-Wasserstoffspeicherung, die innerhalb von Sekunden initiiert wird, kann dabei nicht nur zur raschen Betankung des Speichers an einer Zapfsäule, sondern auch zur Wasserstoff-Anreicherung aus einem Abgas und somit zur Gasreinigung ausgenutzt werden.

In jüngerer Zeit bemühen nun sich Forschung und Entwicklung intensiv darum, die umweltfreundliche Brennstoffzellentechnologie auch in mobilen Anwendungen, insbesondere in Kraftfahrzeugen, kommerziell einzusetzen. Diesbezüglich

sind mobile Brennstoffzellenanlagen bekannt, die mit reinem Wasserstoff betrieben werden, und solche, die einen sog. Reformer umfassen, welchem ein sog. Feedfluid, beispielsweise Kraftstoffe wie Benzin, zugeführt und in einer Reformierungsreaktion so umgewandelt wird, dass ein Reformergas bzw. Brenngas  
5 gewonnen wird, welches freies oder gebundenes Wasserstoff enthält, womit vorzugsweise zu einem sog., beispielsweise aus der EP 0 596 366 B1 bekannten, Stack angeordnete Brennstoffzellen versorgt werden.

Allerdings liefert der Reformer in der Kaltstartphase eines Kraftfahrzeuges zunächst ein Reformergas, das zu stark verunreinigt ist, um als Brenngas im Stack  
10 verwendet zu werden. Dazu ist bekannt, dem Reformergas ergänzend Wasserstoff beizugeben, beispielsweise aus einem Wasserstofftank und/oder -speicher, in welchem Wasserstoff gasförmig, flüssig oder in Form eines Hydrids gespeichert ist. Die Wasserstoffspeicherung in flüssigem oder gasförmigem Zustand wird wegen  
15 des Gefahrenpotentials die Speicherung als Hydrid, die überdies platzsparender ist, vorgezogen.

Im Betrieb des Kraftfahrzeuges kommen häufig Lastwechsel vor, die über eine Vergrößerung des Feedfluidmassenstroms in der Feedfluidzuleitung zum Reformer nur stark verzögert dem Stack größere Wasserstoffmengen zur Verfügung  
20 stellen. Deshalb ist, will man den Stack dynamisch betreiben, was bei jedweder mobiler Anwendung gefordert wird, zusätzlich zum Reformer ein Wasserstoffspeicher nötig, der bei Bedarf rasch Wasserstoff freisetzt, das dem Reformergas zugeführt werden kann und dessen Verwendung als wasserstoffreiches Brenngas  
25 sicherstellt.

Ein weiteres Problem tritt schließlich beim Hochfahren des Reformers auf, nämlich, dass wasserstoffarmes Reformergas, welches sich nicht zur Einspeisung als Brenngas in den Stack eignet, unmittelbar in die Umgebung abzugeben ist, dabei  
30 jedoch nicht den Emissionsanforderungen genügt, wie sie gesetzlich vorgeschrieben sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Brennstoffzellenanlage, insbesondere für Kraftfahrzeuge, anzugeben, welche die genannten Nachteile vermeidet. Eine weitere Aufgabe besteht in der Angabe eines Verfahrens zum Betreiben derart verbesserter Brennstoffzellenanlagen.

5

Erfindungsgemäß wird diese Zielsetzung durch eine Brennstoffzellenanlage, insbesondere für Kraftfahrzeuge, umfassend einen Reformier und zumindest einen Wasserstoffspeicher zur Speicherung von Wasserstoff vorzugsweise in Hydridform, der je nach Betriebsbedingungen reversibel Wasserstoff einlagert und wieder abgibt, gelöst. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung eine Brennstoffzellenanlage, insbesondere für Kraftfahrzeuge, bei der die in einem Wasserstoffspeicher speicherbare Energiemenge zwischen 0,1 – 5 kW/h beträgt und/oder die Energiemenge bereitstellt, die in den ersten 5 bis 10 Betriebsminuten nach dem Kaltstart des Kraftfahrzeuges verbraucht wird. Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage, insbesondere für Kraftfahrzeuge, mit Reformier, bei der zumindest ein Teilstrom eines Abgases der Anlage durch einen Wasserstoffspeicher geleitet wird. Vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen, die einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden können, sind Gegenstand der jeweils abhängigen Ansprüche.

20

Weil die Schnelligkeit der Ab-/Desorptionskinetik ein kritischer Punkt ist, wird bevorzugt ein Wasserstoffspeicher eingesetzt, der in Sekunden die Ab-/Desorption initiiert. Dabei kennzeichnet vorliegend der Begriff „in Sekunden initiiert“ einen Wasserstoffspeicher, dessen Absorptions-/Desorptionskinetik im Bereich eines eingangs beschriebenen Ovonic-Wasserstoffspeichers liegt, welcher sich als besonders leistungsfähig im Sinne der Erfindung erwiesen hat.

Das Fluid, das in den Wasserstoffspeicher eingeleitet wird, ist insbesondere das wasserstoffhaltige Abgas aus einem vorgelagerten Reformier, das im folgenden auch Reformergas genannt wird. Dieses Gas wird bei ausreichendem Wasserstoffgehalt als Brenngas zum Betreiben eines Brennstoffzellenstacks verwendet.

30

Eine Brennstoffzellenanlage mit Reformers und zumindest zweier Wasserstoffspeicher, kann in vorteilhafter Weise beispielsweise bei Reihenschaltung der Speicher mit reinem Wasserstoff betrieben werden, was erhebliche Vorteile bringt. So braucht das Reformergas erst beim optimalen Betriebspunkt des Reformers als Brenngas in den Brennstoffzellenstack eingeleitet werden, weil es zuvor zuwenig Wasserstoff im Gemisch enthält. Deshalb wird während des Starts der Anlage das Reformergas am Brennstoffzellenstack vorbei geleitet. Andere Abgase, wie das Produktgas aus dem Brennstoffzellenstack, aus einem Wärmetauscher und/oder einem Befeuchter können auch durch einen weiteren Wasserstoffspeicher geleitet werden und dienen beispielsweise zur Erwärmung oder zur Regeneration unverbrauchten Brennstoffs.

Die Desorption des Wasserstoffs im Wasserstoffspeicher kann z.B. durch Druckerniedrigung und/oder Temperaturänderung initiiert werden. Die Absorption wird entsprechend durch Druckerhöhung und/oder Temperaturveränderung gestartet. Beim Einsatz eines modifizierten beheizbaren Katalysators als Wasserstoffspeicher, kann die Steuerung der Betriebsfunktion des Wasserstoffspeichers auch über eine Stromfreischaltung erfolgen.

Eine Druckveränderung kann beispielsweise auch durch Einstellung entsprechender, beispielsweise dem Wasserstoffspeicher nachgeschalteten, Ventilen, Klappen oder Hähne erreicht werden.

Vorteilhafterweise beträgt die in einem Wasserstoffspeicher einer Brennstoffzellenanlage speicherbare Energiemenge ungefähr 0,1 und 5 kW/h vorzugsweise 1 kW/h. Auch ist es vorteilhaft, wenn die Energiemenge, die für die ersten 5 bis 10 min Fahrtzeit nach dem Kaltstart benötigt wird, im Wasserstoffspeicher gespeichert vorliegt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Brennstoffzellenanlage mit Reformers wird zumindest ein Wasserstoffspeicher im Anschluss an den Reformers, z.B. vor dem Brennstoffzellenstack und/oder zwischen dem Gasauslass des Reformers

und/oder des Brennstoffzellenstacks und der Umgebung angeordnet. So kann zumindest ein Wasserstoffspeicher den Stack mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigem Brenngas durch Desorption versorgen, während der Reformer hochgefahren wird und noch kein verwertbares Brenngas liefert. Die Energie, die der Wasserstoffspeicher zur Desorption benötigt, kann dabei extern, z.B. über einen Energiespeicher wie eine Batterie, zugeführt werden.

Ein weiterer Wasserstoffspeicher kann während der Startphase zur katalytischen Umsetzung und/oder Gasreinigung des Reformerabgases genutzt werden, so dass aus dem Reformerabgas der Wasserstoff abgetrennt wird, wobei die entstehende Reaktionswärme sogar genutzt werden kann, beispielsweise zum Vorheizen des Reformers, bevor das gereinigte Reformerabgas, eventuell geprüft durch eine Sensoreinheit, beispielsweise einen Gassensor und über einen weiteren Katalysator in die Umgebung abgelassen wird. Beim Anfahren der Brennstoffzellenanlage kann der Wasserstoffspeicher so auch zum Vorheizen des Reformers genutzt werden.

Nach einer vorteilhaften Ausführung ist zumindest ein Wasserstoffspeicher dem Brennstoffzellenstack nachgeschaltet, so dass dieser Speicher eine Doppelfunktion erfüllen kann, wenn er sowohl als Speicher als auch als Katalysator eingesetzt wird. Dies ist kann beispielsweise durch eine Kombination eines katalytisch wirksamen Bereichs in einem Wabenkörper mit einem als Wasserstoffspeicher wirksamen Bereich eines Wabenkörpers ermöglicht.

Die einzigartige Fähigkeit eines Wasserstoffspeichers, rasch Wasserstoff aufzunehmen und abzugeben, ermöglicht diese Anwendung, weil bei einem mobilen System keine lange Verweilzeit eines Abgases in einem Modul wie in einem Wasserstoffspeicher denkbar ist.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zwei Wasserstoffspeicher kombiniert über ein Bypasssystem, so dass im kontinuierlichen Betrieb ein Speicher, der voll ist, vom Reformiergas abgekoppelt und die Desorptionsbedin-

gungen eingestellt werden, während gleichzeitig in einen zweiten Wasserstoffspeicher, beispielsweise durch Umlegen einer Klappe, Reformiergas einströmt. Auf diese Weise kann sich der letztgenannte Speicher mit Wasserstoff füllen, während der erstgenannte Speicher Wasserstoff an das Prozessgas, beispielsweise bei einem Lastwechsel, abgibt. Die Verwendung einer derartigen Kombination von zumindest zwei Wasserstoffspeichern mit ausreichender Kapazität ermöglicht einen Betrieb mit reinem Wasserstoff. Trotzdem kann dazu aber auch ein Teilstrom aus dem Reformiergas dem Brennstoff als Trägergas zugemischt sein.

- Das Produktgas, beispielsweise aus der Anoden des Brennstoffzellenstack, kann noch bis zu 20 Vol% unverbrauchten Wasserstoff enthalten, wobei Vol% sich dabei auf die eingeleitete Menge an Wasserstoff bezieht. Deshalb kann es zur Steigerung des Gesamtwirkungsgrades des Systems beitragen, wenn das wasserstoffhaltige Anodenabgas auch durch einen Wasserstoffspeicher geleitet wird und unverbrauchter Wasserstoff auf diese Weise regeneriert wird.

Alternativ oder in Kombination damit kann das Produktgas auch in einem Abgas-Katalysator katalytisch umgesetzt werden. Gereinigte Abgase können dann in die Umgebung abgelassen werden, wobei eine Auskopplung der durch die katalytische Umsetzung erzeugten Wärme in einem Wärmetauscher, durch den beispielsweise das Feedfluid für den Reformiergas geleitet wird, möglich ist.

Vorzugsweise fließt in einen Wasserstoffspeicher das anodenseitige Produktgas aus dem Brennstoffzellenstack, wobei dieser wiederum direkt an die, den Wasserstoffspeicher verlassende Brenngasleitung angeschlossen oder extern angeordnet sein kann.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird beispielsweise bei einer kombinierten Anordnung mehrerer Wasserstoffspeicher, die Brennstoffzellenanlage um ein Steuer- und Regelsystem, insbesondere mit Sensoreinheiten, ergänzt, mit dessen Sensorik, die beispielsweise in den Leitungen vor und nach einem Wasserstoffspeicher, vor einem Gasausslass an die Umgebung, vor dem Eintritt des Brenngases in den



- Brennstoffzellenstack zumindest die jeweilige Wasserstoffkonzentration, Temperatur und/oder Zusammensetzung des Gasgemisches feststellt und die für die momentane Leistungsanforderung des Brennstoffzellenstacks optimale Stellung der Ventile oder Klappen der Brennstoffzellenanlage ermittelt und einstellt. Damit
- 5 wird der Wasserstoffpartialdruck im Prozessgas, d.h. Reform- bzw. Brenngas, an die Leistungsanforderung des Brennstoffzellenstacks dynamisch anpassbar. Insbesondere wird der Wasserstoffspeicher vorteilhaft beim Kaltstart und für Leistungsspitzen eingesetzt.
- 10 Nach einer weiteren Ausgestaltung wird die Ovonic-Legierung, die bei der Betankung mit Wasserstoff das Hydrid bildet, als Bestandteil einer Beschichtung oder als Beschichtung auf einen metallischen Wabenkörper oder auf einem Teil eines Wabenkörpers aufgebracht. Die Legierung kann auch als Schüttung in die Kanäle
- 15 des Wabenkörpers aufgebracht werden. Die Beschichtung kann auch z.B. ein Washcoat, d.h. in eine Aluminiumoxid enthaltende Masse eingearbeitet, sein. Als metallische Wabenkörper eignen sich unter anderem Katalysatoren die aus der WO91/01807 oder der WO91/01178 bekannt sind, mit einer Zelldichte bis zu 1600 cpsi. Diese Wabenkörper sind nach einer bevorzugten Ausgestaltung elektrisch beheizbar.
- 20 Als Brennstoffzellenanlage wird das gesamte Brennstoffzellensystem bezeichnet, das z.B. auch zwei Teilsysteme, d.h. separat betreibbar, die entweder zwei separate Brennstoffzellenstacks bilden oder in einem Gehäuse integriert sind, umfassen kann. Diese Teilsysteme haben jeweils zumindest einen Stack mit einer Brennstoffzelleneinheit, die entsprechenden Prozessgaszuführungs-, wie z.B. die Brenngasleitung, in der sich der Wasserstoffspeicher befinden kann, und –
- 25 ableitungskanäle, das Kühlsystem mit Kühlmedium und die gesamte Brennstoffzellenstack-Peripherie, wahlweise oder in Kombination: Reform-Verdichter, Gebläse, Heizung zur Prozessgasvorwärmung, unter anderem.

30

Im folgenden wird die Erfindung noch anhand von Blockschaltbildern näher erläutert, welche Ausgestaltungen einer mobilen Brennstoffzellenanlage für Kraftfahrzeuge darstellen, auf welche die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist.

5 Es zeigen:

Fig. 1 ein Blockschaltbild einer erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage;

10 Fig. 2 das Blockschaltbild einer Brennstoffzellenanlage nach Fig. 1 mit zwei Wasserstoffspeichern;

Fig. 3 ein Blockschaltbild einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage, welche mit reinem Wasserstoff betrieben werden kann; und

15

Fig. 4 ein Blockschaltbild einer Brennstoffzellenanlage mit zwei Wasserstoffspeichern, welche auch zur Gasreinigung eingesetzt werden.

20 Fig. 1 zeigt ein Blockschaltbild einer erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage mit einem Reformer 2, in welchem eine Reformierungsreaktion stattfindet. Dem Reformer 2 wird über eine sog. Feedfluidzuleitung 7 ein sog. Feedfluid, beispielsweise Kraftstoffe wie Benzin, zugeführt und dort zu einem Reformergas umgewandelt. Das Reformergas, welches im Betrieb ein wasserstoffreiches Brenngas ist, wird einem Brennstoffzellenstack 3 zugeleitet. Bei Lastwechsel, 25 insbesondere bei höherer Anforderung, erfolgt die Zuführung des Brenngases zum Brennstoffzellenstack 3 über einen ersten 9a und zweiten 9b Leitungsabschnitt, zwischen denen ein Wasserstoffspeicher 1 angeordnet ist. Im Normalbetrieb des Kraftfahrzeuges erfolgt die Zuleitung des Brenngases zum Brennstoffzellenstack 3 über eine Bypassleitung 10. Beide Zuleitungsmöglichkeiten, welche in Teilströmen auch kumulativ möglich sind, werden je nach Leistungsanforderung mit 30 Hilfe von Klappen, Hähnen und/oder Ventilen 5a bis 5e sichergestellt.

Zusätzlich kann, insbesondere bei einem Lastwechsel, dem Brennstoffzellenstack 3 mittels Desorption ein zusätzlicher Teilstrom an Wasserstoff aus dem Wasserstoffspeichers 1 über den zweiten Leitungsabschnitt 9b zur Verfügung gestellt werden. Nach Lastwechsel kann auch eine Nachlaufzeit über den Wasserstoffspeicher 1 und den zweiten Leitungsabschnitt 9b vorgesehen sein, deren Dauer  
5 wiederum z.B. lastabhängig einstellbar ist.

Während der Startphase, wenn der Reformer 2 hochgefahren wird, weisen die Ventile 5 vorzugsweise folgende Einstellung auf:

10 5a, das Ventil zur Bypassleitung 10 des Reformergases; 5c, das Ventil zwischen Wasserstoffspeicher 1 und Brennstoffzellenstack 3 und 5e, das Ventil von der Bypassleitung 10 über einen Katalysator 12 und einer Abgasleitung 6 in die Umgebung sind offen, so dass das während der Startphase nicht als Brenngas verwendbare Reformergas durch den Katalysator 12 weitgehend gereinigt in die Um-  
15 gebung abgelassen werden kann. Um den Reinigungsprozess des Gases von Anfang an sicherzustellen ist der Katalysator 12 vorzugsweise beheizbar.

Desorbiertes Wasserstoff aus dem Wasserstoffspeicher 1 wird dem Brennstoffzellenstack 3 auch während der Startphase des Kraftfahrzeuges als Brenngas über  
20 den zweiten Leistungsabschnitt 9b zugeführt. In diesem Fall bleiben die Ventile 5b und 5d geschlossen. Über eine dem Reformer 2 nachgeordnete erste Sensoreinrichtung 4a lässt sich feststellen, wann das Reformergas eine genügend hohe Konzentration an Wasserstoff enthält, um es als Brenngas zu verwenden. Alternativ dazu oder in Kombination damit kann mittels einer vor dem Brennstoffzellenstacks 3 angeordneten zweiten Sensoreinheit 4b ein Schutz vor Vergiftung des  
25 Brennstoffzellenstacks 3 sichergestellt werden. In diesem Fall würde zunächst das Ventil 5d geöffnet und das Ventil 5e geschlossen. Die Stellung des Ventils 5c richtet sich danach, ob dem Brennstoffzellenstack 3, z.B. wegen eines gerade zusätzlich auftretenden Lastwechsels, durch Desorption aus dem Wasserstoffspeicher 1 Wasserstoff zugeführt werden muss.  
30

Im Wasserstoffspeicher 1 wird dem Reformergas, wenn es durchgeleitet wird, je nach Bedarf (durch Einstellung der Betriebstemperatur des Wasserstoffspeichers 1 und/oder durch Einstellung des Drucks regelbar), entweder Wasserstoff entzogen oder zugeführt. Zumindest eine der beiden in den Leitungsabschnitten 9a, 9b angeordneten Sensoreinrichtungen 4a oder 4b misst daher die Wasserstoffkonzentration, die Gaszusammensetzung und/oder die Temperatur des Gasgemisches. Wird dabei beispielsweise festgestellt, dass das Reform- bzw. Brenngas zuwenig Wasserstoff für die momentane Leistungsanforderung an den Brennstoffzellenstack 3 enthält, so wird z.B. die Temperatur im Wasserstoffspeicher 1 hochgefahren, bis die Desorption startet und der Wasserstoffspeicher 1 Wasserstoff an das Reform- bzw. Brenngas abgibt. Alternativ oder kumulativ kann dem Wasserstoffspeicher 1 über eine Tankleitung 11 auch von extern Wasserstoff zugeführt werden.

In dem Wasserstoffspeicher 1 können auch Gasreinigungsmittel integriert sein, so dass insbesondere Kohlenmonoxid, Stickoxide und/oder Kohlenwasserstoffe aus dem Reform- bzw. Brenngas oxidiert werden können, während in einer anderen Zone des Wasserstoffspeichers 1 Wasserstoff aus dem Reform- bzw. Brenngas absorbiert wird. Die Sensoreinrichtungen 4a und/oder 4b sollten daher nicht nur auf die Messung der Wasserstoffkonzentration beschränkt sondern kann mit weiteren Gas-, Druck- und/oder Temperatursensoren ausgestattet sein.

Fig. 2 zeigt das Blockschaltbild einer Brennstoffzellenanlage nach Fig. 1 mit zwei Wasserstoffspeichern 1a, 1b, die wahlweise (d.h. parallel), gleichzeitig (d.h. in Reihe) oder gar nicht in die Leitung 9 vom Reform. 2 zum Brennstoffzellenstack 3 eingekoppelt werden. Wiederum über Ventile 5a bis 5e kann das Brenngas entweder durch einen oder durch beide Wasserstoffspeicher 1a, 1b geführt werden. Eine Bypassleitung 10 ermöglicht wiederum eine direkte Zuführung von Reform- bzw. Brenngas zum Brennstoffzellenstack 3. Das Prinzip der Brennstoffzellenanlage gem. Fig. 2 entspricht insoweit dem der Fig. 1, wobei beispielsweise der zweite Wasserstoffspeicher 1b auch zur Gasreinigung im Modus „Absorption“ d.h. Wasserstoffaufnahme genutzt werden kann, während der andere Wasserstoff-

speicher 1a dann im Modus „Desorption“, bei z.B. 300°C, zur Wasserstoffanreicherung des Brenngases dient, oder umgekehrt.

Über eine Produktgasleitung 8 kann zudem, beispielsweise anodenseitig, Produktgas, das noch bis zu 20 % unverbrauchten Wasserstoff enthalten kann, in die Feedfluidzuleitung 7 rückgeleitet wird. Die Ventile 5a bis 5e sowie Sensoreinheiten 4a bis 4d lassen sich diesbezüglich dynamisch anpassbar öffnen und schließen.

Fig. 3 zeigt ein Blockschaltbild einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage, welche mit reinem Wasserstoff betrieben werden kann, der aus dem Reformergas absorbiert wurde. Zwischen dem Reformer 2 und dem über Zuführleitungen 9 verbundenen Brennstoffzellenstack 3 sind zwei Wasserstoffspeicher 1a und 1b angeordnet, die jeweils über Ventile 5a bis 5f betrieben werden.

Beispielsweise können die Ventile 5a bis 5f wie folgt geschaltet sein: Ventile 5a, 5b und 5f zu und Ventile 5c, 5d und 5e offen, so dass der Wasserstoffspeicher 1a Wasserstoff desorbiert und damit den Brennstoffzellenstack 3 versorgt, während der Wasserstoffspeicher 1b Wasserstoff absorbiert. Beim Betrieb mit reinem Wasserstoff können alle Brennstoffzellenstack-Konzeptionen, die auf diese Betriebsweise ausgelegt sind (vgl. „Dead-end-System“ aus der EP 0 596 366 B1 oder ein geschlossenes System mit Spülung) zum Einsatz kommen.

Über verschiedene Abgasleitungen 6 können Reformer-, Brenn- oder Produktgase als Abgase an die Umgebung abgelassen werden. Beispielsweise wird bei offener Schaltung des Ventils 5b ein Abgas aus dem Wasserstoffspeicher 1a in die Umgebung abgelassen. In jeder Abgasleitung 6 kann ein Katalysator 12 angeordnet sein, der das Abgas katalytisch umsetzt und reinigt. Dessen Abwärme kann zudem nutzbar gemacht, insbesondere ausgekoppelt, werden und einem anderen Modul der Brennstoffzellenanlage, beispielsweise über einen wie in Fig. 2 dargestellten Wärmetauscher 16 dem Feedfluid und damit Reformer 2 zugeführt werden.

Fig. 4 schließlich zeigt ein weiteres Blockschaltbild einer Brennstoffzellenanlage wiederum mit zwei Wasserstoffspeichern 1a, 1b, welche auch zur Gasreinigung einsetzbar sind. Dabei kann jeder Wasserstoffspeicher 1a, 1b im Bypassbetrieb gefahren werden. Als Steuermittel sind wiederum Ventile 5a bis 5h vorgesehen.

5 Zu erkennen ist des weiteren ein Reformier 2 und ein Brennstoffzellenstack 3, welche über eine Zuleitung 9 miteinander verbunden sind. Über einen Leitungsabschnitt 17 wird aus dem Brennstoffzellenstack 3 verbrauchtes Brenngas in die Wasserstoffspeicher 1a bzw. 1b geleitet, je nach Stellung der Ventile 5b und 5c. Die Bypassleitung 15 entspricht der Bypassleitung 10 aus Fig. 1 und dient dazu,

10 dass Reformergas während der Startphase in die Umgebung abgelassen werden kann. Über Rückführleitungen 14a, 14b kann hochkonzentrierter Wasserstoff entweder direkt dem Brennstoffzellenstack 3 oder über die Feedfluidleitung 7 in den Reformier 2 zugeführt werden. Beim Start des Kraftfahrzeuges reicht der in den Wasserstoffspeichern 1a, 1b gespeicherte Wasserstoff aus, um den Betrieb

15 des Brennstoffzellenstacks 3 bis zum optimalen Reformierbetriebspunkt zu überbrücken.

Die Erfindung betreffend ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage sowie dazugehörige Brennstoffzellenanlage eignet sich insbesondere für eine

20 mobile Anwendung in Kraftfahrzeugen. Die in der Brennstoffzellenanlage eingesetzten Wasserstoffspeicher 1, 1a, 1b zeichnen sich zudem durch eine rasche Absorptions- und Desorptionskinetik aus, so dass auch Wasserstoff aus dem Abgas einer Verbrennungskraftmaschine durch einfaches Durchleiten des Abgases durch die Wasserstoffspeicher 1, 1a, 1b angereichert und/oder gespeichert werden kann.

25

**Bezugszeichenliste**

	1, 1a, 1b	Wasserstoffspeicher
5	2	Reformer
	3	Brennstoffzellenstack
	4a	erste Sensoreinrichtung
	4b	zweite Sensoreinrichtung
	5a-5h	Ventile
10	6	Abgasleitung
	7	Feedfluidzuleitung
	8	Produktgasleitung
	9	Zuleitung
	9a	erster Leitungsabschnitt
15	9b	zweiter Leitungsabschnitt
	10	Bypassleitung
	11	Tankleitung
	12	Katalysator
	14a, 14b	Rückführleitungen
20	15	Bypassleitung
	16	Wärmetauscher
	17	Leitungsabschnitt

**Patentansprüche**

1. Brennstoffzellenanlage, insbesondere für Kraftfahrzeuge, mit einem Re-  
5 former (2) und zumindest einem Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) zur Spei-  
cherung von Wasserstoff in Hydridform, der je nach Betriebsbedingungen  
reversibel Wasserstoff einlagert und wieder abgibt.
2. Brennstoffzellenanlage, insbesondere für Kraftfahrzeuge, bei der die in  
10 einem Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) speicherbare Energiemenge zwi-  
schen 0,1 – 5 kW/h beträgt und/oder die Energiemenge bereitstellt, die in  
den ersten 5 bis 10 Betriebsminuten nach dem Kaltstart des Kraftfahrzeu-  
ges verbraucht wird.
- 15 3. Brennstoffzellenanlage nach einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeich-  
net durch einen katalytisch wirkenden Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b), der  
auch zur Gasreinigung einsetzbar ist.
4. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
20 gekennzeichnet, dass mittels Leitungen (9, 9b, 17) Wasserstoff aus dem  
zumindest einen Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) einem Brennstoffzel-  
lenstacks (3) zuführbar ist.
5. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
25 gekennzeichnet, dass mittels einer Leitung (9, 9a) Reformergas aus dem  
Reformer (2) zumindest teilweise in den Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b)  
einleitbar ist.
6. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
30 gekennzeichnet, dass mittels einer Bypassleitung (10; 15) Reformergas  
zumindest teilweise am Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) vorbei direkt in



den Brennstoffzellenstack (3) und/oder über einen Katalysator (12) in die Umgebung ableitbar ist.

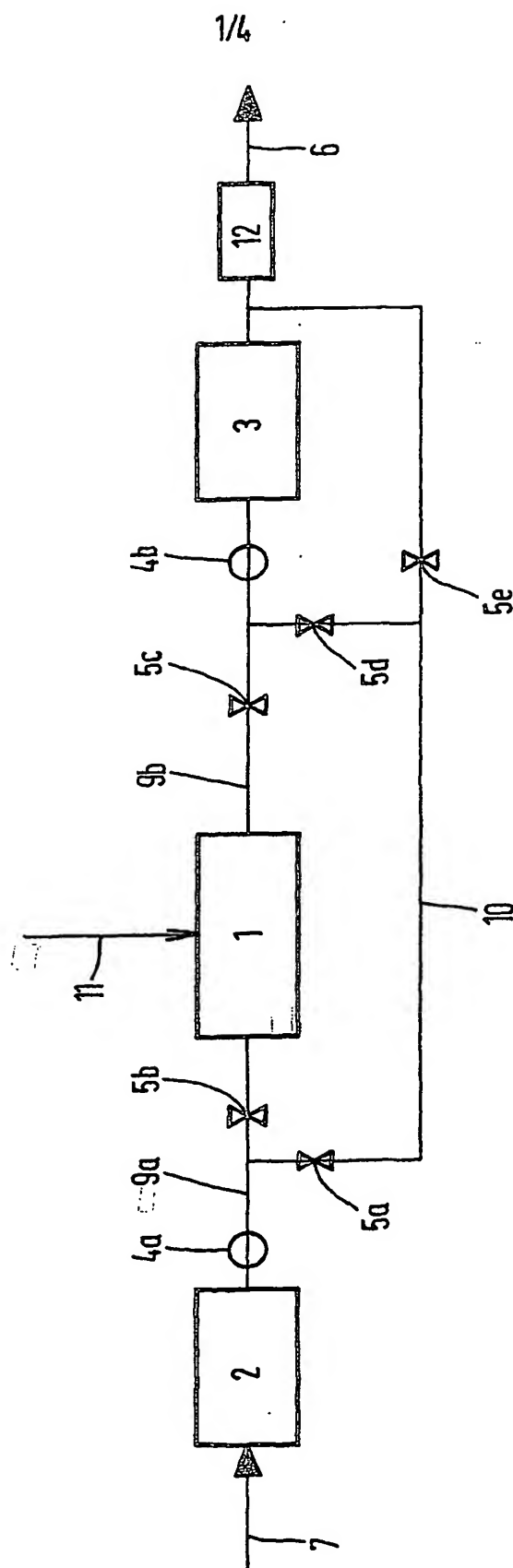
- 5 7. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, das der Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) eine Absorption und/oder Desorptionsreaktion von wenigen Sekunden aufweist.
- 10 8. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet, durch zumindest zwei Wasserstoffspeicher (1a, 1b), die durch mittels Ventile (5a bis 5h) in Reihe oder parallel schaltbar sind.
- 15 9. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest zwei Wasserstoffspeicher (1a, 1b) so mittels der Ventile (5a bis 5h) schaltbar sind, so dass ein Betrieb des Brennstoffzellenstacks (3) mit reinem Wasserstoff ermöglicht ist.
- 20 10. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem zumindest eine Sensoreinrichtung (4a bis 4d) vorgesehen ist, durch die zumindest die Zusammensetzung, der Wasserstoffpartialdruck und/oder die Temperatur der jeweils in der Brennstoffzellenanlage geführten Fluide messbar ist.
- 25 11. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mittels der Ventile (5a bis 5h) und/oder weiterer Steuer- und Regelungsmittel die Wasserstoffmenge im Brenngas an die Leistungsanforderung des Brennstoffzellenstacks (3) dynamisch anpassbar ist.
- 30 12. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Wasserstoffspeichers (1; 1a, 1b) auf einem Wabenkörper als Träger angeordnet ist.

13. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Tankleitung (11) vorgesehen ist, über welche dem Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) von extern Wasserstoff zugeführt werden kann.
- 5 14. Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage, insbesondere nach einem der vorherigen Ansprüche, bei dem zumindest ein Teilstrom eines in der Brennstoffzellenanlage geführten Fluides durch einen Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) geleitet wird.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Brennstoffzellenanlage einen Reformer (2) umfasst, bei dem nach erfolgtem Hochfahren des Reformers (2) ein Reformergas zumindest teilweise durch den Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) geführt wird.
- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, bei dem zumindest teilweise Wasserstoff durch Desorption aus dem Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) gewonnen und einem Brennstoffzellenstack (3) als Brenngas zugeführt wird.
- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, bei dem der Brennstoffzellenstack (3) der Brennstoffzellenanlage ganz oder wenigstens zeitweise mit reinem Wasserstoff betrieben wird.
- 25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, bei dem ein der Brennstoffzellenstack (3) ein Produktgas freisetzt, welches zumindest teilweise durch einen Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) und/oder einen Katalysator (12) geführt wird.
- 30 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, bei dem die Temperatur und/oder der Druck im Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) über wenigstens eine Sensoreinrichtung (4a bis 4d) so einstellbar ist, dass mittels Desorption

oder Absorption von Wasserstoff im Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) dem Brennstoffzellenstack (3) Wasserstoffmengen dynamisch und an die momentane Leistungsanforderung anpassbar zugeführt werden können.

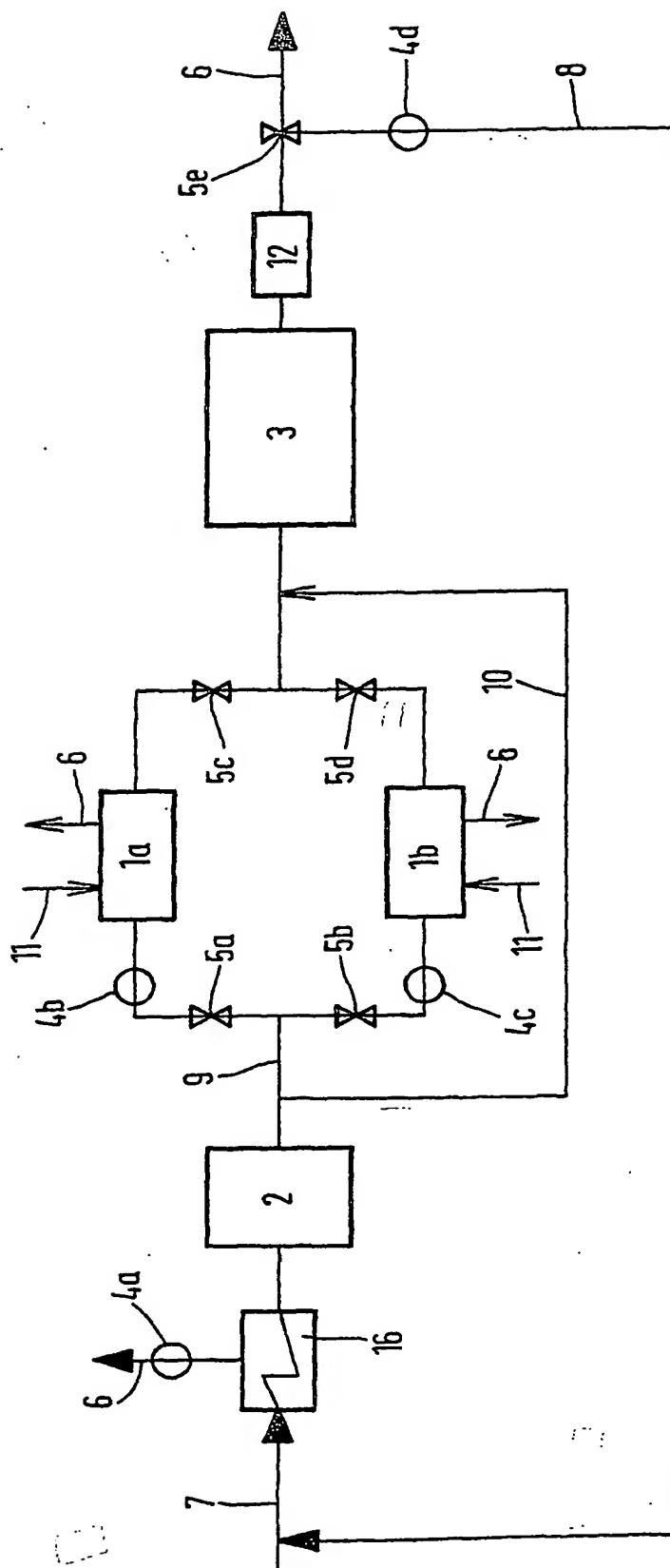
- 5    20.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, bei dem der Druck im Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) über Einstellungen nachgeschalteter Ventile (5a bis 5h) regelbar ist.
- 10    21.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 20, bei dem der Wasserstoffspeicher (1; 1a, 1b) insbesondere beim Kaltstart und beim Auftreten von Leistungsspitzen zum Einsatz kommt.
- 15    22.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 21, bei dem die Abwärme aus dem Katalysator (12) genutzt wird, insbesondere während des Kaltstarts eines Kraftfahrzeuges zur Vorheizung eines dem Reformer (2) zugeführten Feedfluides.

FIG. 1



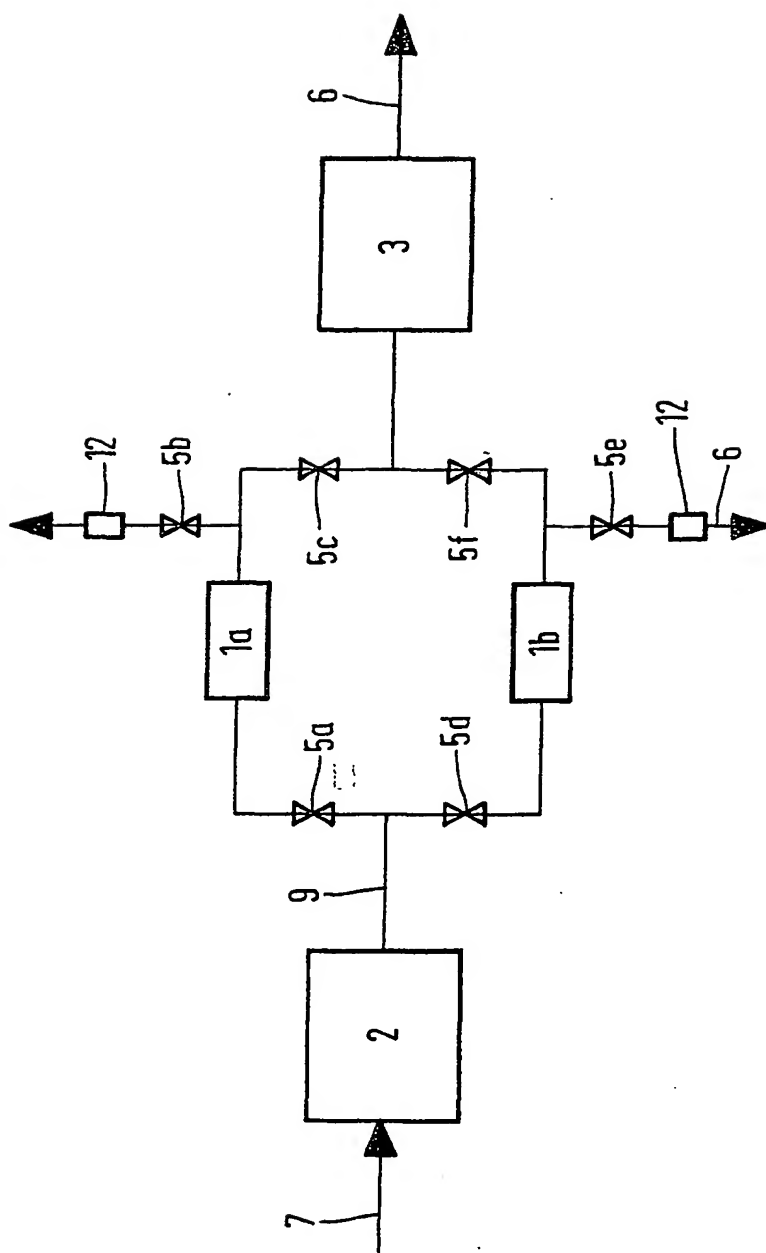
2/4

FIG. 2



3/4

FIG. 3



**FIG. 4**

